

(54) ONE-SIDE HOT GALVANIZED STEEL PLATE HAVING EXCELLENT SURFACE TREATING PROPERTY

- (11) 56-116867 (A) (43) 12.9.1981 (19) JP
(21) Appl. No. 55-20813 (22) 21.2.1980
(71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) SHIGEYOSHI MAEDA(2)
(51) Int. Cl. C23C1/02

PURPOSE: To activate the surface of acid-waste or polished surface of a steel plate for raising its treatability with a phosphate before painting by irradiation of laser light to the steel surface or thinly galvanized surface of an one-side hot galvanized steel plate.

CONSTITUTION: In applying hot galvanization to only one side of a steel plate with molten zinc, etc., the nonhot galvanized surface or thinly galvanized surface of the steel plate is pretreated by acid washing or mechanical polishing and therefore, its treatability with phosphate before painting is lowered. Thus, a pulse laser light is irradiated onto the acid-washed or polished surface for activation and also for vaporizing a small amount of residual zinc, thereby enabling the subsequent surface treatment of the steel plate with phosphate to be performed effectively. Thus, the subsequent electrodeposition coating on the steel plate so treated can be completely carried out.

(54) HEAT AND WEAR RESISTANT FLAME SPRAY COATING MATERIAL

- (11) 56-116868 (A) (43) 12.9.1981 (19) JP
(21) Appl. No. 55-20160 (22) 20.2.1980
(71) TAIHEI KINZOKU KOGYO K.K. (72) TAKEO HORII
(51) Int. Cl. C23C7/00

PURPOSE: To raise the heat resistance of a flame coating layer of a specific composition by flame spray coating a mixture of Al or Al alloy powder and alloy powder containing Ni, Cr, and other components on the surface of a heat-resistant steel material to be used at high temperatures.

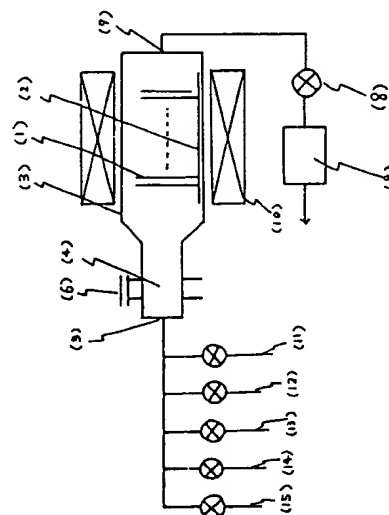
CONSTITUTION: A heat resistant flame spray coating layer with a composition containing 30~80% Ni, 5~30% Cr, 1~6% B, 1~6% Si, 0.1~2.0% C, 0.5~30% Al, and <25% Fe is formed on the surface of a heat resistant steel part to be used at a high temperature of 800°C or higher in various atmosphere, e.g., hearth roll, top nozzle of mud gun for blast furnace, socket for radiant tube, etc. The flame spray coating composition for this purpose is prepared by mixing Al or Al alloy powder and an alloy powder containing 50~85% Ni, 10~25% Cr, 1~6% B, 1~6% Si, 0.1~2.0% C, and 0~25% Fe.

(54) INDUCTIVE REDUCED PRESSURE GASEOUS PHASE METHOD

- (11) 56-116869 (A) (43) 12.9.1981 (19) JP
(21) Appl. No. 55-18789 (22) 18.2.1980
(71) SHIYUNPEI YAMAZAKI (72) SHIYUNPEI YAMAZAKI
(51) Int. Cl. C23C11/00, H01L21/205, H01L21/22, H01L21/31

PURPOSE: To form thin nitride film on the surface of a substrate by introducing a gas such as ammonia with a carrier gas such as He, Ne, etc., into a vacuum container into which a substrate is placed and then applying an inductive energy of a specific frequency to the container.

CONSTITUTION: A substrate 1, e.g., of a semiconductor such as Si, Ge, etc., a conductor such as stainless steel, etc., or an insulator such as alumina, etc., is attached to a quartz boat 2 and then placed in a reactor 3. Then, a reactive gas 11 e.g., ammonia, hydrazine, etc., a silicide gas 12, e.g., SiH₄, SiF₄, etc., the hydride 13 of Ge, a carrier gas 14, e.g., He, Ne, etc., and H₂ gas are introduced through the inlet 5 into the reactor 3. The reactor is reduced in its pressure to 0.1~0.003 Torr or 0.03~0.0001 Torr, and then an inductive energy of 0.1~100MHz or 1~10GHz from a microwave waveguide 6 is applied to the reactor to decompose ammonia, etc., whereby forming an electrically and chemically stable 2~30 Å-thick nitride film on the substrate.



⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開

昭56-116869

⑤ Int. Cl.³
C 23 C 11/00
H 01 L 21/205
21/22
21/31

識別記号

庁内整理番号
6737-4K
7739-5F
6851-5F
7739-5F

④ 公開 昭和56年(1981)9月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑥ 誘導減圧気相法

東京都世田谷区北鳥山7丁目21
番21号

② 特 願 昭55-18789
② 出 願 昭55(1980)2月18日
② 発 明 者 山崎舜平

② 出 願 人 山崎舜平
東京都世田谷区北鳥山7丁目21
番21号

明 細 書

1. 発明の名称

誘導減圧気相法

2. 特許請求の範囲

1. 1 torr 以下の減圧状態に保持された反応系において、誘導エネルギーによつて活性化された窒化物気体と珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、インジウムまたはアンチモンよりなる反応性気体と反応せしめることにより、被形成面上に100 Å以下の厚さを有する窒化物被膜を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
2. 特許請求の範囲第1項において、0.1~0.0001 torrの圧力に反応系を保持することにより被形成面上に30 Å以下の厚さの窒化珪素、窒化ゲルマニウムまたはそれらの化合物(混合物)の窒化物を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
3. 特許請求の範囲第1項において、0.1~0.0001の圧力に反応系を保持することにより、スズ、鉛、インジ

(1)

ウムまたはアンチモンの窒化物被膜またはそれらの化合物(混合物)の窒化物被膜を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。

4. 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、金属、透明電極、絶縁体またはそれらの多量基板よりなる面が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
5. 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、絶縁体、鉛-インジウム-合金の如き金属が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
6. 特許請求の範囲第1項において、ヘリウム、ネオン、水素またはそれらの混合ガスがキャリアガスとして用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
7. 特許請求の範囲第1項において、反応性気体および窒化物気体を被形成面より離れた位置において0.1~100 MHzまたは1~1000 MHzの周波数の誘導エネルギーにより活性化まで分離せしめることを特徴とする誘導減圧気相

(2)

法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は被形成面上に100Å以下の厚さ特に2~30Åの厚さを有する窒化物被膜を形成する方法に関する。

この発明は1.0 torr以下特に誘導エネルギーの周波数が0.1~100 MHzにおいては1 torr以下特に0.001~0.003 torr また1~100 Hzにおいては1 torr以下特に0.03~0.001 torrの圧力に保持された反応系において、窒化物被膜を形成する方法に関する。

本発明はキャリアガスとして電離電圧が大きくまた活性状態においてその原子半径が小さい元素である。ヘリウム(24.57 eV) ネオン(21.59 eV)を用いたこと、加えてこれらH₂、H₂Oに水素を混合することにより形成された窒化物被膜中に不対結合手の存在をなくし、きわめて化学的にまた電気的に安定な被膜を形成することを目的としている。

従来窒化物被膜として代表的なものは窒化珪素被膜である。

(3)

も十分なものとはいえないことがわかった。

本発明はトンネル電流またはフロアノットハイム電流を流しうる程度に薄い膜厚をピンホールのないかつ被膜の均一性を向上せしめうる方法に関するものである。

そのため本発明は第一の特徴として反応系の圧力を1 torr以下特に0.1~0.0001 torrと従来の減圧CVD法に比較してきわめて極低圧にしたことがあげられる。加えて誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性または分解させて反応性気体が全結合を構成したままの状態では反応することを禁止している。

さらに本発明は窒化珪素のみではなく窒化ゲルマニウム、窒化スズ、窒化鉛、窒化インジウム、窒化アンチモンまたはそれらの混合物(化合物)を作製することを他の特徴としており、その応用として半導体集積回路、MIS型光電変換装置、ジョセフソン素子等への広い応用を可能としている。以下にその実施例とともに本発明を説明する。

(6)

この窒化珪素(以下SiNと記す)被膜は本発明人の発明になる窒化珪素被膜作製方法(特公昭53-14518(特開昭45-127509)昭和45年12月29日出願)が知られている。かかる減圧法においては200~400 torrの圧力下において被膜を形成していた。かかる中程度の圧力のため形成される被膜はキャリアガスを常温において10~100 l/分を必要としていたものが、0~1 l/分ときわめて小さくなり大きな特徴を有している。しかし形成される被膜中には窒化珪素中に珪素のクラスタが残存し、そのためC-V特性においてヒステリシスが大きく、絶縁被膜としては完成度が必ずしも高くない。かつた。

加えてかかる200~400 torrの中程度の圧力においてはその被膜の厚さを100Å以上例えば1000~3000Åとすることはよいが、トンネル電流が流れうる厚さすなわち100Å以下の厚さ特に2~30Åの厚さを形成せんとする時は被膜の均一性およびピンホール等の欠陥をなくす点において

(4)

実施例1

基板は珪素、ゲルマニウムの如き半導体基板、導体基板(ステンレス、チタン、窒化チタン、白金、ニッケル、アルミニウム、マグネシウムまたはITO、In₂O₃、SnO₂等の透明電極)、絶縁体(アルミナ、ガラス、エポキシ、ポリイミド樹脂等の有機物)またはこれらの複合基板(絶縁基板上的透明電極を形成したもの、半導体上に選択的に絶縁膜を形成したもの、基板上にPまたはN型の半導体が単層または多層に形成されたもの)を用いた。さらに基板上または基板としてインジウム、金、鉛をそれぞれ8.0、2.0、9.0 at%の割合で合金として作られた金属の如きジョセフソン効果をもたらしめる金属を用いてもよい。

この実施例のみが本発明のすべてをなすものではない。

第1図は本発明に用いた被膜作製装置の概略を示す図面である。

(5)

図面において被形成面を有する基板(1)をポート(例えば6) (2)にさして挿入させた。この基板(1)を反応系(反応炉)(3)に挿入した。この反応炉(3)はその前方に1~100MHz例えば2.46GHzのマイクロ波エネルギーにより反応性気体を活性化または分解せしめた。この誘導エネルギーは0.1~100MHz例えば13.6MHzの如き低い周波数でもよく、かかる場合はマイクロ波導波管(4)を反応炉部のキアビティー(4)に設けるのではなく、このキアビティーを閉んでらせん状の銅管をめぐらし、またはキャパシタ方式を用いればよい。

反応性気体はキアビティー(4)にて活性化または分解した後、(5)部が互いに反応しあいつつ離れて位置している基板(1)の被形成面上に形成される。被形成面上では抵抗加熱または光加熱の炉(10)により室温~700°Cの温度に加熱され形成した。

反応性気体は0.1よりアンモニアまたはヒドラジンを導入し0.1より珪化物気体であるSiH₄、SiH₂Cl₂、SiF₄、SiCl₄等の珪素の水素化合物またはハロゲン化合物を導入した。さらに0.1

(7)

一性も発生し、本発明の如く100Å以下特に2~30Åの膜厚の珪化物被膜の形成には不相当であつた。他方反応系の圧力を1torr以下特に0.1~0.0001torrと極低圧にして反応性気体を作製すると被膜の形成速度はきわめておそくなり、被形成面の温度を被形成速度との関係は第2図の如くになつた。

すなわち反応炉内圧力が0.0001torr、0.001torr、0.01torr、0.1torr、1torrと排気体のニードルバルブ(第1図(8))を調整して形成すると被膜成長速度の特性は(4)、(4)、(4)、(4)および(4)にそれぞれなつた。この時反応性気体はSiH₄/NH₃/He=1/10~50/10~500であり、シランは5cc/分の流量を導入した。もちろんシランの量を2倍にすればその成長速度は概略2倍になるが、反応系の圧力が小さく0.001torr以下ではシランの量にはあまり関係せず、⁴²被膜または化学吸着による被形成面上への珪化物被膜の反応が主たるものであると推定された。

(9)

よりゲルマニウムの水素化合物を導入した。この実施例では0.1よりSiH₄を0.1より0.01H₂を導入した。さらに0.1よりヘリウムをまた0.1より水素を導入した。

本発明においてはヘリウムまたはネオン(4)および水素(4)の導入が大きな特徴である。このヘリウムまたはネオンはそれぞれ電圧が24.57eV、21.59eVと大きく、アルゴン、キヤノン、窒素等の不活性気体の13~15eVに比べてきわめて大きい。このため化学的に活性の状態の離脱力が強い。さらにまたヘリウムまた活性水素はその原子半径が小さく、形成される被膜中において不對結合手を活性にして互いに結合を促進したりまた不對結合手と互いに結合して中和する効果をそれぞれが有し、形成された被膜中の再結合中心密度を10¹⁰cm⁻²以下の濃度にする力にきわめて大きな効果を有してゐた。

さらにこの反応系の圧力を1~10torrとすると被形成面上での被形成速度が100~500Å/分と大きくなり不均

(10)

反応性気体は珪化物気体でなくゲルマニウム化合物気体とすると同様の反応性気体の誘導化に約200°Cの反応温度を必要とした場合の特性と同様であつた。

さらにキャリアガスとして水素を0.8~2.0%導入すると形成された被膜中の界面単位電圧は10¹⁰cm⁻²から10¹¹cm⁻²に小さくすることができた。

加えて本発明のきわめて薄い被膜の形成において、ピンホール密度はその被膜特性に重要である。従来より知られた200~400torrの高圧での珪化物被膜を100Å以下特に2~30Åの膜厚に形成せんとした時、珪化物気体系を⁴²になつており、また反応性気体の反応中の平均自由行程が小さいためピンホールができやすく、また被形成面上に凹凸があるとその側面等の陰になつた部分での被膜がきわめて悪く、そのピンホール密度は10¹⁰~10¹¹個/cm²となつてしまつた。

他方本発明は従来の方法に比べて反応性気体の平均自由行程が10¹⁰~10¹¹倍も大きいため、また被形成面より離れた位置で

(11)

の誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性化または分解反応をさせているためかかる欠点がなくピンホールは $10^3 \sim 10^6$ 分の1に小さくすることができ、特に法形成面上での $100 \text{ \AA} \sim 1 \mu$ の凹凸の補面または膜の部分的な被膜形成が可能になったことはきわめて大きな特徴であつた。

このことは真空蒸着と概略同程度の圧力でありながら蒸着では膜への接着は不可能であり、本発明は反応性気体を用いてい(る)ことが大きな特徴である。加えて誘導エネルギーに対してはその周波数、パワーとの関係において互いを比較すると以下の如くになった。

	従 来	低い周波数 ($0.1 \sim 100 \text{ MHz}$) 例えば 13.56 MHz	高い周波数 ($1 \sim 100 \text{ GHz}$) 例えば 2.45 GHz
放電圧 (torr)	$2 \sim 400$	$0.1 \sim 0.003$	$0.03 \sim 0.0001$
平均電圧 作電 (mm)	$0.001 \sim 0.1$	$5 \sim 100$	$50 \sim 5000$

03

さらに本発明において窒化物気体のかわりに H_2O 、 NO 、酸素等の酸化物気体を同時に導入すると酸窒化物被膜または酸化物被膜を作ることができる。

本発明を応用するためにはMNS型のダイオードまたはさらにこのMNS型のダイオードを応用したDIS・PET(ディプレッション層制御型MIS・PET)(本発明人の発明になる特許願、特願昭56-003250 昭和56年1月14日出願)またMNS型光電変換装置(特願昭54-102905 昭和54年8月13日出願)等が適用でき、その工学的効果はきわめて大きい。

加えて本発明の窒化物被膜は酸化物被膜に比べてエネルギーバンド巾が小さく、例えば酸化珪素(8.0 eV)に対し酸化珪素(5.0 eV)であり、その結果トンネル電流を流しうる割合は $10^3 \sim 10^6$ 倍も大きい。このためジョセフソン素子への応用が可能である。

すなわち鉛(90.0 W), インジウム(8.0 W), 金

04

プラズマ密度	—	$1 \sim 30 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$1 \sim 30 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$
イオン化率	—	$10^2 \sim 10^3$	$10^2 \sim 10^3$

以上より明らかな如く本発明は放電圧が 0.1 torr 以下であることもあり、平均電圧、プラズマ密度、イオン化率とも従来の値よりきわめてすぐれており、さらにその誘導周波数を高くすることによりさらにイオン化率、プラズマ密度も $10^3 \sim 10^6$ 倍も大きくなることがわかつた。

本実施例は窒化珪素被膜の作製を主として記した。しかし窒化ゲルマニウムであつてもまた窒化珪素・ゲルマニウムの化合物(混合物)であつても同様である。

加えて本実施例において窒化物気体のみまたはその量を窒化物気体に比べて同等または多くすると半導体または半絶縁体のきわめて薄い膜を作ることができる。

かかる半導体または半絶縁体を 100 \AA 以下の厚さに作る場合も本発明の応用のひとつにすぎない。

05

(2.0 W)の合金よりなる下地金属上に窒化物被膜を $2 \sim 30 \text{ \AA}$ の厚さで形成し、その上の対抗電極として鉛、金、銲をそれぞれ 70.0 、 2.0 、 28.2 W の蒸着層として形成した。下地金属は珪素基板に形成させ、その場合面積は $5 \sim 20 \mu$ であつた。

かくすることによりジョセフソン効果を高めてかつ室温 4.2 K の温度サイクルにも安定なジョセフソン素子を作ることができた。そのため従来の知られた酸化物薄膜を用いた素子に比べ、界面特性が窒化物を用いたため全く温度サイクルに变化しないという安定性を得ることができた。

本発明において反応性気体として窒化物ではなくスズ、鉛、インジウムまたはアンチモン、ロゲン化物または水素化物として導入してもよい。かくすると窒化スズ、窒化鉛、窒化インジウムまたは窒化アンチモンが形成される。さらにこれらの混合物(化合物)またはこれらの窒化珪素または窒化ゲルマニウムとの混合物(化合物)を作ることきわめ

06

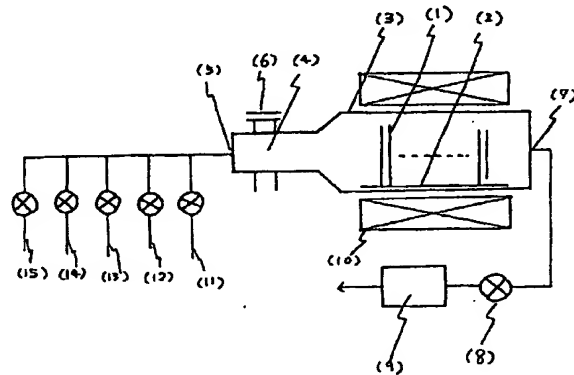
て容易である。かかる導電性密化膜によりさらに^{（約0.1μm）}すばらしいエネルギーバリアハイトを低め、MNM相造またはMNM相造のジョセフソン結子を作製してもよい。

以上の説明の如く本発明は従来求められていた100A以下特に2〜30Aのきわめて小さい薄膜を作る方法を低減したもので、その工学的効果はきわめて大きいものと思われる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置の一例である。

第2図は本発明により作られた被膜成長速度と温度および反応炉内圧力の関係を示す。



第1図

特許出願人

山崎舜平

手続補正書（方式）

昭和55年6月27日

特許庁長官 閣下

1. 事件の表示

昭和55年特許願第018789号

2. 発明の名称

超導圧気相法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人（本人）

住所 157 東京都世田谷区北尾山7丁目21番21号

氏名 山崎舜平

4. 補正命令の日付

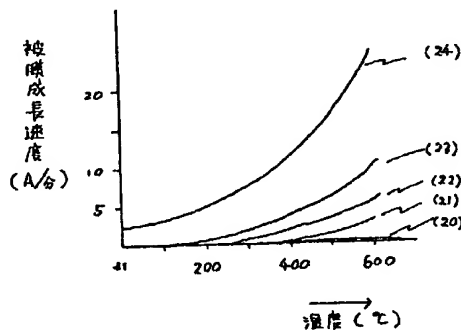
昭和55年5月27日

5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

全文訂正明細書



第2図

通



明 細 書

1. 発明の名称

誘導減圧気相法

2. 特許請求の範囲

1. 1 torr 以下の減圧状態に保持された反応系において誘導エネルギーによつて活性化された窒化物気体と珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、インジウム、ニオブ、ビスマスまたはアンチモンよりなる反応性気体と反応せしめることにより、被形成面上に 100 \AA 以下の厚さを有する窒化物被膜を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
2. 特許請求の範囲第1項において、 $0.1 \sim 0.0001 \text{ torr}$ の圧力に反応系を保持することにより被形成面上に 30 \AA 以下の厚さの窒化珪素、窒化ゲルマニウムまたはそれらの化合物（混合物）の窒化物を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
3. 特許請求の範囲第1項において、 $0.1 \sim 0.0001$ の圧力に反応系を保持することにより、スズ、鉛、インジウムまたはアンチモンの窒化物被膜またはそれらの化合物（混合物）の窒化物被膜を形成することを

(1)

この発明は 1.0 torr 以下特に誘導エネルギーの周波数が $0.1 \sim 100 \text{ MHz}$ においては 1 torr 以下特に $0.1 \sim 0.003 \text{ torr}$ また $1 \sim 100 \text{ Hz}$ においては 1 torr 以下特に $0.03 \sim 0.0001 \text{ torr}$ の圧力に保持された反応系において、窒化物被膜を形成する方法に関する。

本発明はキャリアガスとして電離電圧が大きくまた活性状態においてその原子半径が小さい元素であるヘリウム (24.57 eV)、ネオン (21.59 eV) を用いたこと、加えてこれら He、Ne に水素を混合することにより形成された窒化物被膜中に不対結合手の存在をなくし、きわめて化学的にまた電気的に安定な被膜を形成することを目的としている。

従来窒化物被膜として代表的なものは窒化珪素被膜である。この窒化珪素（以下 SiN と記す）被膜は本発明人の発明による窒化珪素被膜作製方法（特公昭53-14518（特願昭45-127509）昭和45年12月29日出願）が知られている。かかる減圧法においては $200 \sim 400 \text{ torr}$ の圧力下において被膜を形成していた。かかる中程度の圧力のため形成される被膜はキャリアガスを

(3)

特徴とする誘導減圧気相法。

4. 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、金属、透明電極、絶縁体またはそれらの多重基板よりなる面が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
5. 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、絶縁体または鉛—インジウム—合金、ニオブまたはビスマスの如き超伝導金属が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
6. 特許請求の範囲第1項において、ヘリウム、ネオン、水素またはそれらの混合ガスがキャリアガスとして用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
7. 特許請求の範囲第1項において、反応性気体および窒化物気体を被形成面より離れた位置において $0.1 \sim 100 \text{ MHz}$ または $1 \sim 100 \text{ Hz}$ の周波数の誘導エネルギーにより活性化まで分離せしめることを特徴とする誘導減圧気相法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は被形成面上に 100 \AA 以下の厚さ特に $2 \sim 30 \text{ \AA}$ の厚さを有する窒化物被膜を形成する方法に関する。

(2)

常温において $10 \sim 100 \text{ g/分}$ を必要としていたものが $0 \sim 11 \text{ /分}$ ときわめて少なくなり大きな特徴を有している。しかし形成される被膜中には窒化珪素中に珪素のクラスターが残存し、そのため C—V 特性においてヒステリシスが大きく、絶縁被膜としては完成度が必ずしも高くはなかつた。

加えてかかる $200 \sim 400 \text{ torr}$ の中程度の圧力においてはその被膜の厚さを 100 \AA 以上例えば $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$ とすることはよいが、トンネル電流が流れうる厚さすなわち 100 \AA 以下の厚さ特に $2 \sim 30 \text{ \AA}$ の厚さを形成せんとする時は被膜の均一性およびピンホール等の欠陥をなくす点においても十分なものとはいえないことがわかつた。

本発明はトンネル電流またはフロアノードハイム電流を流しうる電圧に薄い膜厚をピンホールのないかつ被膜の均一性を向上せしめうる方法に関するものである。

そのため本発明は第一の特徴として反応系の圧力を 1 torr 以下特に $0.1 \sim 0.0001 \text{ torr}$ と従来の減圧 C—V 法に比較してきわめて極低圧にしたことがあげられる。加えて誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性化また

(4)

は分解させて反応性気体が会合分子を構成したままの状態
で反応することを禁止している。

さらに本発明は酸化珪素のみではなく酸化ゲルマニウム、
酸化スズ、酸化鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、
酸化ビスマス、酸化アンチモンまたはそれらの混合物（化
合物）を作製することを他の特徴としており、その応用と
して半導体集積回路、MIS型光電変換装置、ジョセフソ
ン素子等への広い応用を可能としている。以下にその実施
例とともに本発明を説明する。

実施例1

基板は珪素、ゲルマニウムの如き半導体基板、導体基
板（ステンレス、チタン、酸化チタン、白金、ニッケル、
アルミニウム、マグネシウムまたはITO、 In_2O_3 、 SnO_2 等の透明電極）、絶縁体（アルミナ、ガラス、エポ
キシ、ポリイミド樹脂等の有機物）またはこれらの複合基
板（絶縁基板上の透明電極を形成したもの、半導体上に誘
電的に絶縁膜を形成したもの、基板上にPまたはN型の半
導体が単層または多層に形成されたもの）を用いた。さら
に基板上または基板としてインジウム、金、鉛をそれぞ
れ8.0、2.0、9.0wt%の割合で化合して作られた金

(5)

れ形成した。

反応性気体はよりアンモニアまたはヒドラジンを導入
し、より珪化物気体である SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3 、
 SiOCl_2 等の珪素の水素化合物またはハロゲン化合物を導入し
た。さらによりゲルマニウムの水素化合物を導入した。
さらによりヘリウムをまたより水を導入した。

本発明においてはヘリウムまたはネオン(6)および水素
の導入が大きな特徴である。このヘリウムまたはネオ
ンはそれぞれ電離電圧が24.57eV、21.59eV
と大きく、アルゴン、キヤノン、酸素等の不活性気体の
13~15eVに比べてきわめて大きい。このため化学的
に活性の状阻の継続力が強い。さらにまたヘリウムまた
活性水素はその原子半径が小さく、形成される被膜中にお
いて不對結合手を活性にして互いに結合を促進したりまた
不對結合手と互いに結合して中和する効果をそれぞれが有
し、形成された被膜中の再結合中心密度を 10^6cm^{-2} 以下の
程度にする力にきわめて大きな効果を有していた。

さらにこの反応系の圧力を1~10torrとすると被
形成面上での被形成速度が100~500Å/分と大きく
なり不均一性も発生し、本発明の如く100Å以下特に2

(7)

膜またはニオブ、ビスマスの如き超電導効果を利用するジ
ョセフソン効果をもたらしめる金属を用いてもよい。

この実施例のみならず本発明のすべてに対してこれらの
基板を用いることができることはいうまでもない。

第1図は本発明に用いた被膜作製装置の概要を示す図面
である。

図面において被形成面を有する基板(1)をボート（例えば
石英）(2)にさして挿入させた。この基板(1)を反応系（反応
炉）(3)に挿入した。この反応炉(3)はその前方に1~10
GHz例えば2.46GHzのマイクロ波エネルギーにより
反応性気体を活性化または分解せしめた。この誘導エネル
ギは0.1~100MHz例えば13.6MHzの如き低
い周波数でもよく、かかる場合はマイクロ波導管(4)を反
応炉部のキアビテーター(4)に設けるのではなく、このキア
ビテーターを囲んで螺旋状の銅管をめぐらすまたは誘導キャ
パシタ方式を用いればよい。

反応性気体はキアビテーター(4)にて活性化または分解した
後一部が互いに反応しあいつつ離れて位置している基板(1)
の被形成面上に形成される。被形成面上では抵抗加熱また
は光加熱の炉(10)により室温~700°Cの温度に加熱さ

(6)

~50Åの膜厚の珪化物被膜の形成には不適当であつた。
他方反応系の圧力を1torr以下特に0.1~0.0001
torrと極低圧にして反応性気体を作製すると被膜の形
成速度はきわめておそくなり、被形成面の温度を形成速
度との関係は第2図の如くになつた。

すなわち反応炉内圧力が0.0001torr、0.001
torr、0.01torr、0.1torr、1torr
と排気体のニードルバルブ（第1図(9)）を調整して形成す
ると被膜成長速度の特性は(6)および(7)にそれぞれな
つた。この時反応性気体は $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/10 \sim$
 $50/10 \sim 500$ であり、シランは5cc/分の濃度を
導入した。もちろんシランの量を2倍にすればその成長速
度は概略2倍になるが、反応系の圧力が小さく0.001
torr以下ではシランの量にはあまり依存せず物理吸着
または化学吸着による被形成面上への珪化物被膜の反応が
主たるものであると推定された。 $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0.1$
 $\sim 9/10 \sim 500$ 、200~600°Cで形成すると過剰シ
リコンが混入した珪化珪素（ Si_xN_x 、 $0 < x < 4$ ）を形
成することができた。

反応性気体は珪化物気体でなくゲルマニウム化合物気体
(8)

とすると同様の反応性気体の誘導化に約200°Cの反応炉の温度を低くした場合の特性と同様であつた。

さらにキャリアガスとして水素を0.8~2.0モル導入すると形成された被膜中の界面単位電圧は 10^6 eV/cm^2 から 10^8 eV/cm^2 に小さくすることができた。

加えて本発明のきわめて薄い被膜の形成において、ピンホール密度はその被膜特性に重要である。従来より知られた20~400 torrまたは常圧で酸化物被膜を100 Å以下特に2~30 Åの厚さに形成せんとした時、珪化物気体は多数のシランがからみあつたかたまりいわゆる会合状態になつておき、また反応性気体の反応中の平均自由行程が小さいためピンホールができやすく、また被形成面上に凹凸があるとその凹面等の陰になつた部分での被膜形成がきわめて悪く、そのピンホール密度は $10^4 \sim 10^6 \text{ 個/cm}^2$ となつてしまつた。

他方本発明は従来の方法に比べて反応性気体の平均自由行程が $10^4 \sim 10^6$ 倍も大きいため、また被形成面より離れた位置での誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性化または分解反応をさせているためかかる欠点がなくピンホールは $10^4 \sim 10^6$ 分の1に小さくすることができ、特に

オン化率とも従来の値よりきわめてすぐれており、さらにその誘導周波数を高くすることによりさらにイオン化率、プラズマ密度も $10^4 \sim 10^6$ 倍も大きくなることがわかつた。

本実施例は酸化珪素被膜の作製を主として記した。しかし酸化ゲルマニウムであつてもまた酸化珪素・ゲルマニウムの化合物(混合物)であつても同様である。

加えて本実施例において珪化物気体またはゲルマニウム化合物気体のみまたはその量を珪化物気体に比べて同等または多くすると半導体または半絶縁体のきわめて薄い膜を作ることができる。

かかる半導体または半絶縁体を100 Å以下の厚さに作る場合も本発明の応用のひとつにすぎない。

さらに本発明において珪化物気体のかわりにNO、NO₂酸素等の酸化物気体を同時に導入すると酸化物被膜または酸化物被膜を作ることができる。

本発明を応用するためにはMNS型のダイオードまたはさらにこのMNS型のダイオードを応用したDIS・FET(ディプレッション制御型MIS・FET)(本発明人の発明になる特許願、特願昭55-003250 昭和55年1月14日出願) またMNS型光電変換装置(特願

被形成面上での100 Å~1 μmの凹面の凹面または陰の部分での被膜形成が可能になつたことはきわめて大きな特徴であつた。

このことは真空蒸着と概略同程度の圧力でありながら蒸着では陰への被着は不可能であり、本発明は反応性気体を用いているため可能であるということが大きな特徴である。加えて誘導エネルギーに関してはその周波数、パワーとの関係において互いを比較すると以下の如くになつた。

	従来の方法	本 発 明 方 法	
	従 来 0.1~100 MHz 例えば13.5 MHz	低周波数 0.1~100 MHz 例えば13.56 MHz	高周波数 1~10 GHz 例えば2.45 GHz
放電圧 (torr)	2~400	0.1~0.003	0.03~0.0001
平均自由行程 (mm)	0.001~0.1	5~100	50~5000
プラズマ密度	—	$1 \sim 30 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$1 \sim 30 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$
イオン化率	—	$10^4 \sim 10^6$	$10^4 \sim 10^6$

以上より明らかな如く本発明は放電圧が0.1 torr以下であることもあり、平均自由行程、プラズマ密度、イ

昭54-102905 昭和54年8月13日出願) 等が適用でき、その工業的効果はきわめて大きい。

加えて本発明の酸化物被膜は酸化物被膜に比べてエネルギーバンド巾が小さく、例えば酸化珪素(8 eV)に対し酸化珪素(5 eV)であり、その結果トンネル電流を流しうる割合は $10^4 \sim 10^6$ 倍も大きい。このためジョセフソン素子への応用が可能である。

すなわち鉛(90.0 W/g)、インジウム(8.0 W/g)金(2.0 W/g)の合金よりなる下地金属上に酸化物被膜を2~30 Åの厚さで形成し、その上の対抗電極として鉛、金、鉛をそれぞれ70.0、2.0、28.2 W/g蒸着して形成した。下地金属は珪素基板またはその上に選択的に珪化物を形成した基板の上に形成させ、その場合面積は5~20 μmであつた。この下地基板にはMIS・FET、DIS・FET等を集積化した場合、半導体集積回路とジョセフソン素子とを一体化したメモリまたはロジックを作ることができた。

かくすることによりジョセフソン効果を高めてかつ室温~4.2 Kの温度サイクルにも安定なジョセフソン素子を作ることができた。

そのため従来より知られた酸化物薄膜を用いた素子に比べ、界面特性が窒化物を用いたため全く温度サイクルに変化しないという安定性を得ることができた。本発明において、下地、上地金属は超電導が可能な材料であればすべて可能であり、ニオブ、ビスマスまたはその化合物であつてもよい。

本発明において反応性気体として珪化物ではなくスズ、鉛、インジウム、ニオブ、ビスマスまたはアンチモンをそれぞれハロゲン化物または水素化物として導入してもよい。かくすると窒化スズ、窒化鉛、窒化インジウム、窒化ニオブ、窒化ビスマスまたは窒化アンチモンが形成される。さらにこれらの混合物（化合物）またはこれらの窒化珪素または窒化ゲルマニウムとの混合物（化合物）を作るともきわめて容易であるが、かかる導電性窒化膜によりさらに実効的なエネルギーバリアハイトを低め、MNS構造のDIG・PET光電変換装置の半導体装置またはMNS構造のジョセフソン素子を作製してもよい。

以上の説明の如く本発明は従来求められていた100A以下特に2~30Aのきわめてうすい薄膜を作る方法を確認したもので、その工学的効果はきわめて大きいものと思

われる。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置の一例である。

第2図は本発明により作られた被膜成長速度と温度および反応炉内圧力の関係を示す。

特許出願人

山 崎 舜



(14)